

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-121685

(43)Date of publication of application : 24.09.1981

(51)Int.Cl.

C02F 1/44
B01D 13/00

(21)Application number : 55-025531

(71)Applicant : EBARA INFILCO CO LTD

(22)Date of filing : 29.02.1980

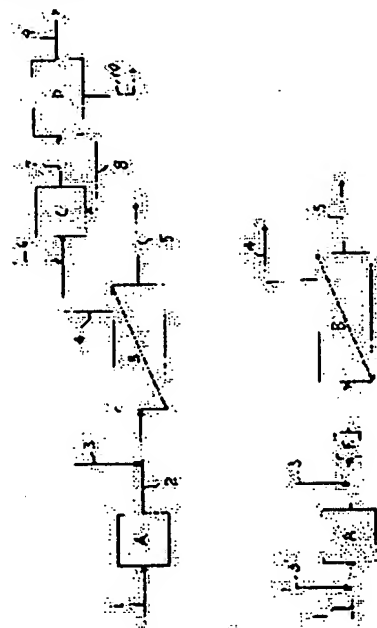
(72)Inventor : TSUKAMOTO TERUYOSHI

(54) TREATMENT OF LIQUID CONTAINING IRON ION AND MANGANESE ION

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate the liquid containing Fe and Mn ions to liquid which contains less amount of Fe and Mn ions these salts, and to liquid in which ions and salts of Fe and Mn have been condensed, by passing said liquid through a reverse permeable film device in reducing atmosphere.

CONSTITUTION: After acidic liquid 1 containing Fe and Mn ions is charged into reservoir tank A and the concn. is uniformalized, the liquid is taken out from tank A and liquid 3 containing a reducing agent, such as sodium sulfite, etc., is added to the liquid in more than equivalent to the Fe and Mn ions contained. Moreover, germicide and algicide, such as formalin, copper sulfate, etc., are added to the liquid and the liquid is passed into the reverse permeable film device B in a reducing atmosphere irradiating ultraviolet ray E, etc., and passed through the device keeping germicidal state or the like under a pressure. The liquid is separated to film permeable liquid 5 which does not contain metallic ions and these salts and to liquid 4 in which they have been condensed. Alkali agent 6 such as slaked lime and oxidizing agent 8 such as air are added to the condensed liquid to settle the metallic ions in the reaction tank C, and the slurry of sediment is supplied to sedimentation separator D and separated to treated water 9 and sediment 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭56—121685

⑬ Int. Cl.³ ⑭ 識別記号 ⑮ 庁内整理番号 ⑯ 公開 昭和56年(1981)9月24日
 C 02 F 1/44 CCZ 7305—4D
 B 01 D 13/00 1 0 2 6949—4D
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑰ 鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

鎌倉市津1147—4

⑱ 特 願 昭55—25531

⑲ 出 願 人 荏原インフィル株式会社
 東京都千代田区一ツ橋1丁目1
 番1号

⑳ 出 願 昭55(1980)2月29日

㉑ 発 明 者 塚本輝嘉

㉒ 代 理 人 弁理士 塩崎正広

明 細 書

1. 発明の名称

鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

2. 特許請求の範囲

1 鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液を、還元剤を加えて還元しつつ過酸化水素と反応せしめ、過酸化水素と反応した液と過酸化水素とを分離することとを特徴とする鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

2 前記鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液を、酸性下に保ち過酸化水素と反応せしめ、過酸化水素と反応した液と過酸化水素とを分離する方法に関するものである。

4. 前記鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液に、塩基剤を添加したのち、過酸化水素処理を行なう特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、鉄イオンおよび／またはマンガンイオンと硫酸を含有するか、あるいは鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液を、電力を分離の駆動力とする過酸化水素によって処理し、これらのイオンを分離した液と過酸化水素とを分離する方法に関するものである。

本発明は、鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液を、酸性下に保ち過酸化水素と反応せしめ、過酸化水素と反応した液と過酸化水素とを分離する方法に関するものである。

Fe^{++} として100～300 mg/L、硫酸として200～300 mg/L程度が含有され、pHは2.0程度である。また、ピツクリングバス中の硫酸は次第に Fe^{++} が増加し硫酸の濃度は低下するから、これを一部排出して新しい硫酸を注入しているが、この新排出される硫酸中には Fe^{++} 5～5.5 mg/L、硫酸根 SO_4^{--} 1.5 mg/L程度が含有される。しかし従来的に多いのは前者の洗滌废水であつて、後者の汚泥は極めて少ない。また、チタン製造の黒、イルノナイト酸を硫酸処理してチタンを析出し、これを加水分解して TiO_2 (OB)を得ると共に稀硫酸が副生して排出されるが、この硫酸液中には Fe^{++} がかなり含有している。したがつてこのような废水は、硫酸のほか硫酸根イオンを含有しているため、中和処理と同時に硫酸根イオンを不溶性硫酸として分離しなければならない。

また、地下かん水、地下水中には Fe^{++} が微量し、多くは Mn^{++} と共存している場合が多い。地下かん水、地下水中の Fe^{++} の含有量は地域

により異なる。

従来、これら鉄イオンおよび/またはマンガンイオンを含有する液の処理方法は液を空気送入あるいは酸化剤を添加することによつて酸化し水酸化鉄、水酸化鉄二マンガンとして沈殿させるものや、さらにこれを懸濁液中中和沈降方式によつて行なつていた。

最近、これらの废水を再生して、工業用水に利用しようとする趣向があり水資源の有効利用の一環として重視されている。すなわち、废水中に含有する硫酸根を除去して、砂濾そのものの親水に近い用水として回収しようとする考えである。よつて従来のどとき化学反応のみによつて鉄イオン、マンガンイオンを除去しえても

特開昭56-121685(2)

により換なり、場所によつては概100 mg/Lを記録するところもある。また、鉱山排水中にも Fe^{++} および硫酸の硫酸が存在し、庄内県鉱山坑水でも2500 mg/L程度含有することがある。特に、石炭鉱山からは米流の例であるが、概10～100 mg/Lの Fe^{++} を含有し、かつ、pH2～3.5程度の Fe^{++} および硫酸を含む排水が排出される。これらの废水が河川に放流されると、排水中の第1鉄イオンである Fe^{++} は、河川水中の溶解酸素およびアルカリ度によつて容易に第2鉄イオン Fe^{+++} に酸化されpHが低い領域でも簡単に加水分解をおこして水酸化鉄2鉄の沈殿を生じ、河川を赤茶色に酸化させ、沈殿が河床へ沈着堆積したり、河川水中の溶解酸素を減少させて、死の川に直ぐてしまう。また温泉などからの湧水中には鉄イオンを Fe^{++} として10 mg/L程度含有するもので、酸欠・硫酸による公害と共に大きな社会問題にもなつていく。

また、マンガンイオンを含む液は前記のように地下水、地下かん水が主なもので、废水とし

本発明においては、これら鉄イオン、マンガンイオンを含有する液を感磁透過膜装置セルに加圧下に通過して鉄イオン、マンガンイオンをほとんど含まないばかりか塩分濃度の低い透過水を回収する一方、鉄イオン、マンガンイオン、その他の溶質を凝縮した膜濃縮液を得るに當つて、システム系内を還元雰囲気保持することを特徴とするものである。即ち、鉄イオンは Fe^{++} (2価の還元型のイオン)として、マンガンイオンは Mn^{++} (2価の還元型のイオン)として存在するようにし、そのために系内を還元雰囲気保持させつつ透過膜による処理をおこなうものである。還元雰囲気保持するため

特開昭56-121685(3)

含有する遊離の硫酸を除去することもよく、また、逆浸透膜による濃縮法即ち濃縮液留液を透析膜によつて処理してもよい。

逆浸透膜の多材は有機性、無機性いずれも利用することができ、また、その膜装置の形式は、管型でものり巻き構造、中空糸型、耐圧板構造型、メヤビラリ型、ロール型、その他いづれも利用することができ、また、形式の異なる複数の膜モジュールを組み合わせて利用してもよい。

次に本発明にかゝる製造法を図面に示したがつて説明する。

第1図において、まず Fe^{++} 含有液1を貯留槽Aに供給し、滞留せしめ、濃度の均一化を図る。次に加圧された Fe^{++} 含有液2は逆浸透膜装置Bへ導入されるが、その際、還元剤3例えば亜硫酸ソーダあるいは、酸性亜硫酸ソーダ溶液を含有する液イオンに對し当量以上添加する。なお、 Fe^{++} はアルカリの場合には酸を添加して酸性側にする必要があるが、一般に Fe^{++} を含む液においては酸性を呈するので、特別に酸の添加は不要

であるが、 pH は酸性側に維持するのが本発明において都合がよい。

逆浸透膜装置Bにおいて、濃縮母水と浸透液留液たる Fe^{++} 濃縮液とに分離される。浸透母水Eは用水として利用できるが、その使用目的によつては、 pH を調整する必要がある。一方、 Fe^{++} 濃縮液は反応槽Cに至るが、アルカリ剤6例えば消石灰、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、炭酸カルシウムを添加し、また、酸化剤Eを同時に添加して、 pH を中性付近に維持しつつ、酸化をおこなう。酸化剤Eは、ガス体 (O_2 , O_3 , 空気, Cl_2) でも、次亜塩素酸塩、 H_2O_2 溶液でもよい。ここで Fe^{++} は Fe^{+++} に酸化されると同時に水酸化鉄の鉄沈殿を生成し、そのスラリーは沉降分離装置Dに至り、固-液分離に服される。濃縮された沈殿10は汚泥として排出される。反応槽Cにおける第2鉄沈殿生成反応の方式は、いづれの方式でもよく、河合制限はない。また還元剤3の添加は Fe^{++} 含有液1中あるいは貯留槽A中にてよく、必ずしも逆浸

透膜装置Bにおける処理系内を還元雰囲気に維持することを要料とする。また装置Bへ供給する供給液を予め前処理により懸濁性物質、コロイド性物質などを除去することもよい。

装置Bは耐圧であるから、第一級エレクトロあるいは第二級エレクトロを利用してこの操作において、酸化力を有するガスあるいは酸化性薬剤を導入し、かつ反応槽Cを加圧下に維持して、反応を促進することも可能であり、沈降分離装置Dの固-液分離を浮遊によつておこなうこともできる。

第2図において、第1鉄イオン含有液1を貯留槽Aに導入し、濃度の均一化をはかり貯留する。次に紫外線照射装置Fへ送水するが、予め殺菌

紫外線照射装置Bにおける滞留時間は10秒乃至数分まで十分であり、かくて還元剤無効および殺菌あるいは殺藻された状態下に装置Bへ送液し、ここでその状態を保持しつつ、逆浸透膜をおこなう。

浸透母液Eおよび濃縮液Fはそれぞれ排出され、両液は調整、適当な処理法によつて処理を受ける。なお、本発明においては、前記したように逆浸透膜装置Bへ供給するに先立つて、適当な手段をもつて供給液の前処理をおこなうことができ、前記せらるる懸濁性物質、コロイド性物質の他に装置Bの膜面において析出が予想される物質を予め除去することもおこなわれる。たとえば $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の膜面析出が予想さ

次に本発明の適用例について示す。

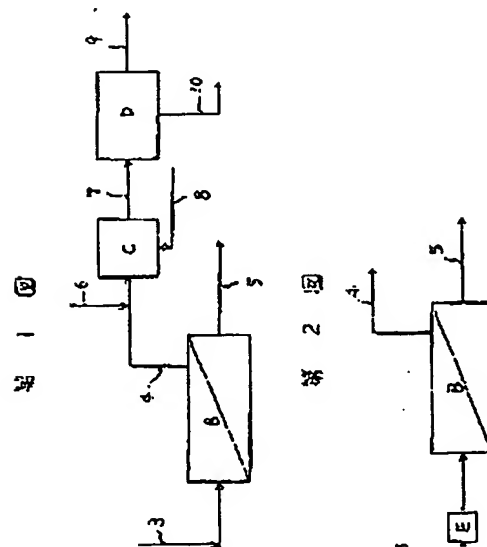
実施例 1

Fe_2O_3 として 0.5 mg/L 含有する pH 2.6 の酸性鉄イオン含有液（酸化還元電位 720 mV 、導電率 $1170 \mu\text{S/cm}$ ）と、 5 g Na_2SO_4 溶液を注入して酸化還元電位 430 mV 、炭酸水素根を加え 3 mg/L とし砂濾過機によつて $LV=5 \text{ m/hr}$ の条件で濾過した後、 $NaCl$ 除去率 95% のスパイラル型逆浸透膜モジュールによつて処理した。運転圧は 3.0 kgf/cm^2 、温度は $25^\circ\text{C} \sim 27^\circ\text{C}$ 、水の回収率は 75% である。その結果、膜透過水の質は Fe_2O_3 として 0.1 mg/L 、pH 4.6 であった。また膜透過水の透過速度の減少は、減少係数として $-0.02 \sim -0.03$ であり、非常に小さな値が得られた。一方、対照例として本発明の方法によらず、同鉄イオン含有液に硫酸根のみを 3 mg/L 添加した場合は、膜透過水の質は前記とほぼ等しくなかつたが膜透過水の透過率減少係数は $-0.04 \sim -0.05$ であり、処理において大差があつた。

4. 両面図の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の一実施例を示す系統説明図である。

- A …… 貯留槽、B …… 逆浸透膜装置、C …… 反応槽、
D …… 炭酸水素根添加機、E …… 炭酸水素根調整器、
1 …… 含有液、3 …… 還元剤、3' …… 炭酸水素根、
4 …… 濃縮液、5 …… 膜透過水、6 …… アルカリ剤、
7 …… スラリー、8 …… 酸化剤、9 …… 処理水、
10 …… 沈殿



特開昭56-121685(4)

実施例 2 マンガンイオン含有の井水処理

Mn^{++} として 4 mg/L 含有する pH 7.0、酸化還元電位 120 mV 、全溶解固形物として 5700 mg/L の井水を炭酸を添加して pH 5.0 とし、同時に還元剤として 10 g $NaHSO_3$ を添加し、酸化還元電位として 110 mV とした時、 10μ のカートリッジフィルタに過水し、その溶液を圧力 2.8 kgf/cm^2 に加圧して、 $NaCl$ 除去率 95% の中空糸型膜モジュールへ過水し、 75% の回収率、 $25^\circ\text{C} \sim 26^\circ\text{C}$ の条件下に濃縮液と膜透過液とに分離した。膜透過液中には、マンガンは認められず、全溶解固形物として $210 \text{ mg/L} \sim 220 \text{ mg/L}$ であった。また膜透過水の減少係数は $-0.02 \sim -0.03$ であり、本発明の方法によらず単に炭酸を添加して pH 5.0 として処理した場合に比べて透過水の減少係数は $-0.03 \sim -0.05$ で非常に大きな差であった。

手 続 補 正 書

昭和55年4月19日

特許庁長官 川 原 純 雄 殿

特願56-121685(5)

7. 補正の内容

1. 事件の表示

昭和55年特許願第025531号

2. 発明の名称

鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

名 称 (040) 荏原インフイルニ株式会社

代表者 荏 原 一 郎

4. 代理人 〒101

住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の1号

石坂ビル2階1号室

氏 名 (6583) 弁護士 堀 崎 正 広

電話東京(262)3857

5. 補正命令の日付 自第補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

(1) 明細書第8頁第17行を次のように補正します。

「けることができる。なお、殺菌剤の添加や紫外線照射によつて処理したのちに過酸化処理を行なった場合には、浸出液中には鉄バクテリアが死滅して共存しない可能性が大きく、この浸出液中の鉄を酸化処理する際には、鉄バクテリアまたは鉄バクテリアを含有する腐水などを添加して処理することによつて、有利に第一鉄を第二鉄に酸化することが可能である。また、利用しうる透過膜と」

(2) 同第8頁第9行を次のように補正します。

「酸カルシウムを添加する。また、この際、鉄バクテリア含有液。例えば石灰鉱山排水を添加したり、酸化触媒として金属酸化物（酸化ニッケル、酸化銅等）などを利用してよい。酸化剤8を同時」

THIS PAGE BLANK (USPTO)